

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-085760

(43)Date of publication of application : 02.04.1996

(51)Int.Cl. C08L 83/04
 C08K 3/36
 C08K 5/54
 C08L 83/05
 C08L 83/06
 C08L 83/08
 // C09D183/04

(21)Application number : 06-221662

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1994

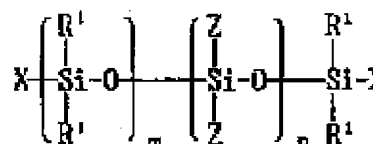
(72)Inventor : OHASHI HIROSHI
 TAKAHASHI YOSHINOBU
 NAKAZATO MORIZO
 OSAWA YOSHITO
 NEZU SACHIKO
 FUKUDA TAKESHI

(54) AQUEOUS SILICONE EMULSION COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aqueous silicone emulsion composition which can easily be cured at room temperature into a rubber film having excellent strengths and flexibility and good adhesion when the water is removed therefrom by using a specified organopolysiloxane.

CONSTITUTION: This emulsion composition mainly consists of an organopolysiloxane represented by the general formula (wherein R¹ is a 1-20C (substituted) hydrocarbon group; Z is R¹, OR², (OSiR¹R¹)_kOR² (wherein R² is H or R¹; (k) is 0-1000; X is R¹ or OR²; (m) is 100-10000; and (n) is 0-1000) and having a least two OR² groups, an organopolysiloxane having at least two (at least three when the above component has two hydroxyl groups and/or alkoxyl groups) SiH bonds, silica and/or a polysilsesquioxane, an amido or carboxylic organoalkoxysilane (partial hydrolyzate thereof), and an epoxy or amino organoalkoxysilane (partial hydrolyzate thereof) and a curing catalyst.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

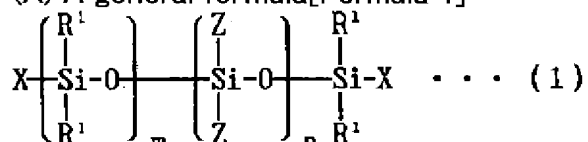
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

(A) A general formula[Formula 1]



Unsubstituted or the substitution monovalent hydrocarbon radical of the carbon numbers 1-20 that the inside of [type and R¹ are the same, or of a different kind, The basis same or of a different kind Z is indicated to be by R¹, OR², or (OSiR¹R¹)_kOR², R² Unsubstituted or the substitution monovalent hydrocarbon radical of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20, The basis same or of a different kind k is shown by the integer of 0-1,000 and X is indicated to be by R¹ or OR² is expressed, m Organopolysiloxane which the integer of 100-10,000 and n are shown by integer] of 0-1,000, and contains at least two OR² groups in one molecule ... Although at least two Si-H combination is contained in one molecule of 100 weight sections (B), (A) The hydroxy group and/or alkoxy group in organopolysiloxane which is an ingredient in one molecule two cases, In one molecule, at least three Si-H combination. Organopolysiloxane to contain ... 0.5 to 50 weight section (C) silica. And/or, poly silsesquioxane ... 0.5-100 — a weight section (D) amide group and carboxyl group content organoalkoxysilane, and/or its partial hydrolysis condensate ... a 0.1 to 20 weight section (E) epoxy group or amino group content organoalkoxysilane, and/or its partial hydrolysis condensate ... Catalyst for the 0.1 - 20 weight-section (F) hardening ... Silicone aqueous emulsion composition which becomes considering 0.01 to 10 weight section as the main ingredients.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the aqueous emulsion composition of a silicone series. The constituent of this invention is useful as a coating agent etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]As for the silicone aqueous emulsion composition which hardens and forms a rubber coat conventionally, what consists of various presentations is publicly known.

For example, hydroxylation diorganopolysiloxane stable in anion, Although it consists of a colloidal silica and an organic tin compound, or an organic amine compound and the silicone emulsion composition (refer to JP,56-16553,A) which has pH in the range of 9-11.5 is proposed, Since the adhesive property over a various substrate is bad and is strong-base nature, this constituent has the problem of receiving various restrictions when using it.

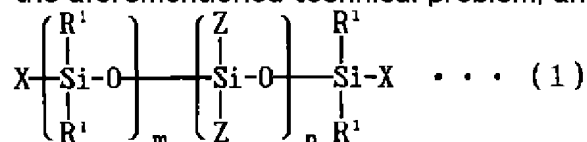
[0003]In order to improve an adhesive property in this kind of constituent, for example, The emulsion polymerization of an annular ORGANO siloxane and the functional group content organotrialkoxysilane, such as amino alkyltrialkoxysilane, is carried out under existence of a sulfonic acid system or a quarternary-ammonium-salt system surface-active agent. The becoming organopolysiloxane latex composition (refer to JP,54-131661,A), The siloxane block copolymer which consists of a dimethylsiloxane unit and monophenyl siloxane units, The silicone latex constituent which consists of water, a cation system surface-active agent, the Nonion system surface-active agent, a bulking agent, and an amino functional silane (refer to U.S. Pat. No. 3817894 gazette), The silicone aqueous emulsion composition (refer to JP,58-101153,A) etc. which consist of the resultant of a hydroxyl content organopolysiloxane emulsion, an amino functional silane, and an acid anhydride, colloidal silica, and a catalyst for hardening are proposed. However, in any case, although the effect of a certain amount of adhesive improvement is accepted, As big power is selectively applied also including it being still insufficient and a film strength being weak, the actual condition is being unable to say that it is not necessarily enough to use it on severe conditions, such as filling of the knot of concrete, or an intensity rise of the sewing portions of textiles.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]From the above situations, it is going to provide that in which this invention is an aqueous emulsion composition of a silicone series, and it hardens easily at a room temperature by removal of water, and excels in intensity and pliability, and an adhesive property forms a good rubber coat to a various substrate, and is made.

[0005]

[Means for Solving the Problem]A silicone aqueous emulsion composition of this invention solves the aforementioned technical problem, and is the (A) general formula.[Formula 2]



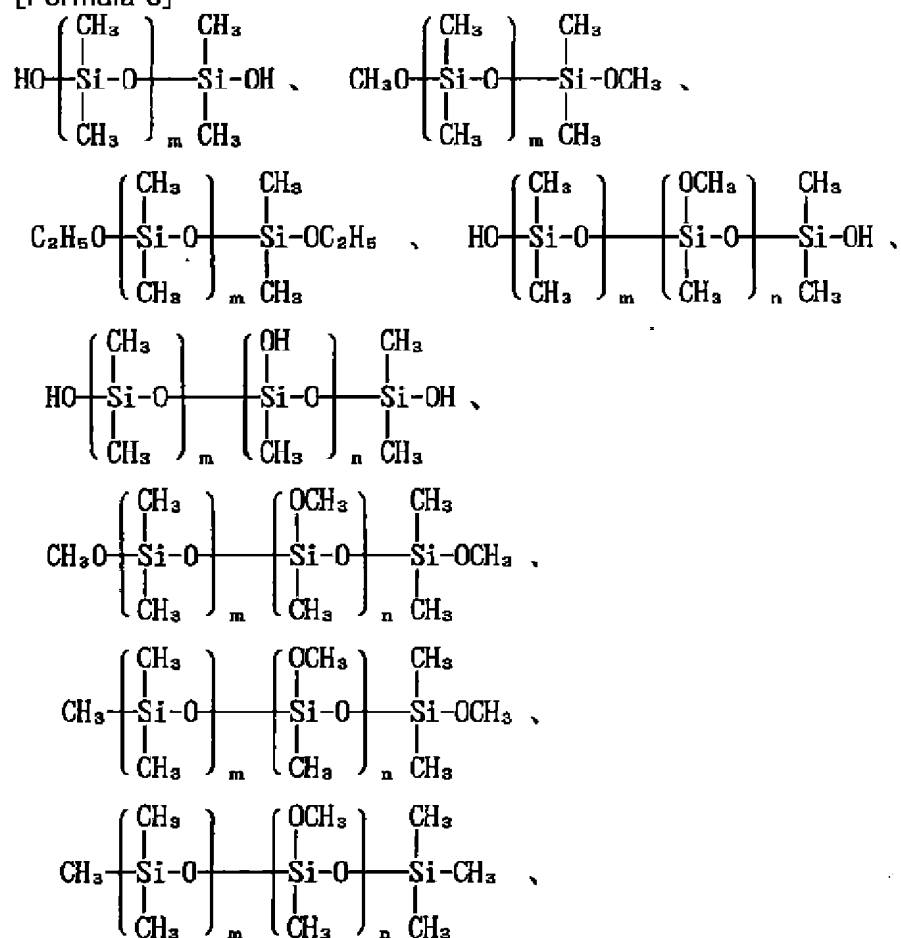
Unsubstituted or the substitution monovalent hydrocarbon radical of the carbon numbers 1-20 that the inside of [type and R^1 are the same, or of a different kind, The basis same or of a different kind Z is indicated to be by R^1 , OR^2 , or $(OSiR^1R^1)_k OR^2$, R^2 Unsubstituted or the substitution monovalent hydrocarbon radical of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20, The basis same or of a different kind k is shown by the integer of 0-1,000 and X is indicated to be by R^1 or OR^2 is expressed, m Organopolysiloxane which the integer of 100-10,000 and n are shown by integer] of 0-1,000, and contains at least two OR^2 groups in one molecule ... Although at least two Si-H combination is contained in one molecule of 100 weight sections (B), (A) The hydroxy group and/or alkoxy group in organopolysiloxane which is an ingredient in one molecule two cases, In one molecule, at least three Si-H combination. Organopolysiloxane to contain ... 0.5 to 50 weight section (C) silica. And/or, poly silsesquioxane ... 0.5-100 -- a weight section (D) amide group and carboxyl group content organoalkoxysilane, and/or its partial hydrolysis condensate ... a 0.1 to 20 weight section (E) epoxy group or amino group content organoalkoxysilane, and/or its partial hydrolysis condensate ... Catalyst for the 0.1 - 20 weight-section (F) hardening ... It becomes considering 0.01 to 10 weight section as the main ingredients.

[0006]It explains in more detail about this invention below. First, R^1 of organopolysiloxane expressed with a general formula (1) which is the (A) ingredient, They are unsubstituted [of the

carbon numbers 1-20 same or of a different kind], or a substitution monovalent hydrocarbon radical, Specifically Methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, Saturated-aliphatic-hydrocarbon groups, such as heptyl, octyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, and octadecyl, Saturated alicyclic hydrocarbon groups, such as unsaturation aliphatic hydrocarbon groups, such as vinyl and allyl, cyclopentyl, and cyclohexyl, A hydrogen atom combined with a carbon atom of aromatic hydrocarbon groups, such as phenyl, tolyl, and naphthyl, and/or these bases can mention a basis replaced by an organic group which contains a halogen atom or an epoxy group, a carboxyl group, an amino group, an methacrylic group, etc. selectively. R^2 is unsubstituted [of a hydrogen atom and/or the carbon numbers 1-20], or a substitution monovalent hydrocarbon radical, and can mention the basis same as bases other than a hydrogen atom as R^1 . X is a basis same or of a different kind expressed with R^1 or OR^2 . Z is a basis same or of a different kind shown by R^1 , OR^2 , or $(OSiR^1R^1)_k OR^2$. k is an integer of 0-1,000. m it is an integer of 100-10,000 -- by less than 100, pliability will become scarce, and if larger than 10,000, tear strength will fall. It is desirable. It is an integer of 1,000-5,000. n is an integer of 0-1,000 and becomes insufficient [size / pliability] from 1,000. It is an integer of 0-100 preferably. However, at least two OR^2 groups need to be included in one molecule from a field of crosslinking reaction with organopolysiloxane containing Si-H combination mentioned later. Including a branch unit in a siloxane skeleton does not interfere.

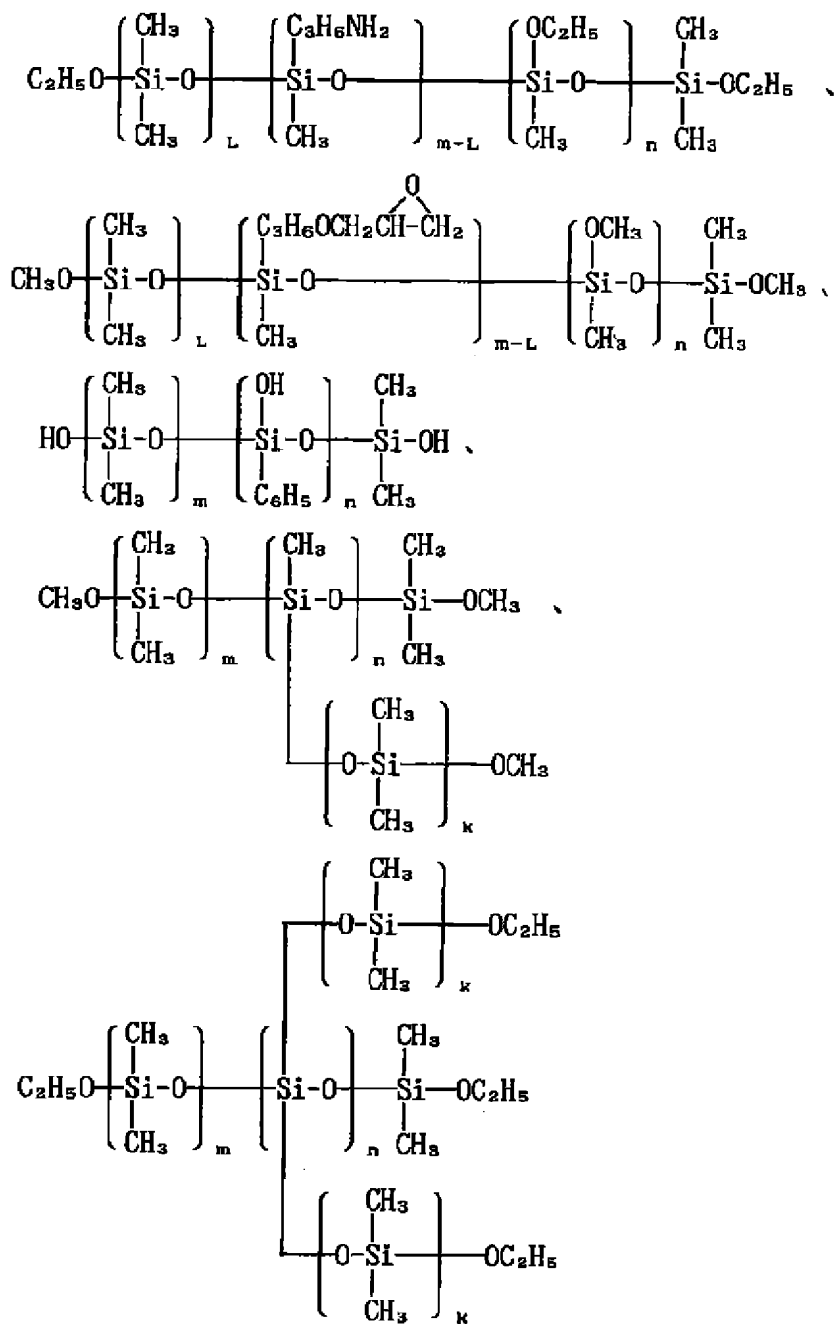
[0007]The following can be mentioned as an example of such organopolysiloxane.

[Formula 3]



[0008]

[Formula 4]

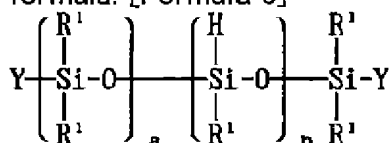


[0009] Such organopolysiloxane is compoundable by a publicly known method. For example, by carrying out the equilibration reaction of cyclosiloxane, alpha, omega-hydroxypolysiloxane oligomer, or organoalkoxysilanes, such as an octamethyltetrasiloxane, under existence of a catalyst like alkali metal hydroxide. The organopolysiloxane which has a hydroxy group or an alkoxy group respectively is obtained. An emulsion polymerization method with the above-mentioned organopolysiloxane publicly known as an emulsion. That is, after carrying out emulsification dispersion of cyclosiloxane, the organoalkoxysilane, etc. underwater using an anionic system surface-active agent or a cation system surface-active agent beforehand, it is easily compoundable by adding the catalyst of acid, an alkaline substance, etc. if needed, and performing a polymerization reaction.

[0010] With organoalkoxysilane in the case of the aforementioned emulsion polymerization. general formula $\text{R}^1_p \text{Si}(\text{OR}^2)_{4-p}$ [— the inside of a formula, R^1 , and R^2 — the above — the same — p being expressed with 0, 1, or 2], and as an example, Dimethyldimethoxysilane, dimethyldiethoxysilane, methyl trimethoxysilane, Methyl triethoxysilane, phenyltrimethoxysilane,

phenyltriethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, a tetraethoxysilane, etc. can be mentioned. As for organopolysiloxane of these (A) ingredients, it is preferred to use it with a gestalt of an emulsion in this invention.

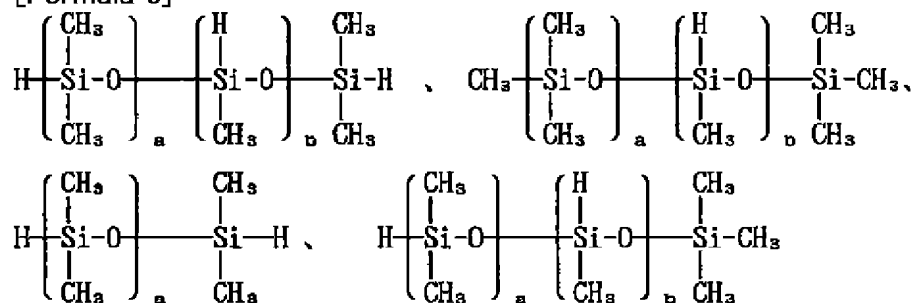
[0011]Next, organopolysiloxane which contains at least two Si-H combination in one molecule of the (B) ingredient, (A) It is an ingredient which works in order to raise fire retardancy when a film strength is raised as a cross linking agent of organopolysiloxane which is an ingredient, and an adhesive property with a substrate is raised and it processes for textiles further, and is a general formula. [Formula 5]



(— the inside of a formula, and R^1 — the above — the same — as for a hydrogen atom or R^1 , and a, a positive number of 0-1,000, however in the case of $b=0$, Y of a positive number of 1-1,000 and b is [Y] a hydrogen atom, and, in the case of $b=1$, at least one of Y is a hydrogen atom —) — what is expressed is usually used. However, it is required for a hydroxy group and/or an alkoxy group in organopolysiloxane which is the (A) ingredient to contain at least three Si-H combination in one molecule from a field of cross-linking in one molecule in two cases. Including a branch unit in a siloxane skeleton does not interfere.

[0012]The following can be mentioned as an example of such organopolysiloxane.

[Formula 6]



[0013]This organopolysiloxane as well as organopolysiloxane of the above-mentioned (A) ingredient. Si-H content cyclosiloxane, hexamethyl disiloxane, or tetramethyl dihydrogen disiloxane a equilibration reaction or by carrying out an emulsion polymerization, Or it is compoundable again by the conventionally publicly known method by cohydrolysis condensation reactions, such as methyl dichlorosilane, trimethylchlorosilane, and dimethylchlorosilane. As for organopolysiloxane of these (B) ingredients, in this invention, it is preferred to use it with the gestalt of an emulsion. (B) The loadings of an ingredient are the (A) ingredient. As opposed to 100 weight sections It is 0.5 to 50 weight section, and is 0.5. Less than the weight section of cross-linking is insufficient, the intensity of a silicone rubber coat falls, and there is no adhesive and fire-resistant improved effect, if 50 weight sections are exceeded, a coat will become hard too much and pliability will fall — it is one to 30 weight section preferably.

[0014]Next, silica and/or poly silsesquioxane of the (C) ingredient, It is an ingredient for raising intensity of a silicone rubber coat as a reinforcement ingredient, and raising fire retardancy, and a gestalt of an emulsion which carried out emulsification dispersion underwater using a surface-active agent using colloidal silica is preferred. After mixing to organopolysiloxane of the (A) ingredient or the (B) ingredient beforehand, it does not interfere, even if it carries out emulsification dispersion underwater using a surface-active agent. Or inside of a general formula $R^1_q Si(OR^2)_{4-q}$ [type, R^1 and R^2 — the above — the same — q is compoundable also by adding a catalyst of alkali metal hydroxide etc. and making a hydrolysis condensation reaction perform,

after carrying out emulsification dispersion of the organoalkoxysilane expressed with 0 or 1] underwater using a surface-active agent. (C) loadings of an ingredient — (A) ingredient As opposed to 100 weight sections it is 0.5–100 weight section — at less than 0.5 weight section, there is no effect of raising intensity of a silicone rubber coat and fire retardancy — if 100 weight sections are exceeded, a coat will become a hard weak thing and elongation and pliability will fall. It is one to 50 weight section preferably.

[0015]Next, an amide group and carboxy group content organoalkoxysilane, and/or its partial hydrolysis condensate as a (D) ingredient. It is an ingredient for raising the adhesive property of a silicone rubber coat and a substrate, and is obtained by making amino alkoxysilane, and/or its partial hydrolysis condensate and dicarboxylic anhydride react. (D) Amino alkoxysilane as a first train substance for obtaining an ingredient, General formula $AR^1_rSi(OR^2)_{3-r}$ [Inside of a formula, R^1 and R^2 — the above — the same — A — formula- $R^3(NR^2R^3)_sNR^2_2$ (although R^3 of unsubstituted [of the carbon numbers 1–6 same or of a different kind] or a substitution divalent hydrocarbon group, and R^2 is the same as that of the above among a formula) An amino alkyl group and r which are expressed with what at least one piece is a hydrogen atom are expressed with 0, 1, or 2], and can specifically illustrate the following.

$H_2NC_3H_6(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$, $H_2NC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$, $H_2NC_2H_4NHC_3H_6(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$, $H_2NC_2H_4NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$, $(CH_3)_3HNC_3H_6Si(OC_3H_7)_3$, $(C_{12}H_{25})_3HNC_2H_4NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5CH_2(CH_3)_2NC_4H_8NHC_4H_8(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$. As a dicarboxylic anhydride for making it react to the $H_2NC_2H_4NHC_2H_4NHC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$ above-mentioned amino alkoxysilane, For example, a phthalic acid anhydride, a succinic acid anhydride, a methyl succinic acid anhydride, a maleic acid anhydride, a glutaric anhydride, An itaconic anhydride etc. can be mentioned.

[0016](D) An ingredient can be easily obtained by mixing at a room temperature for 1 to 5 hours in a parent solvent to both above-mentioned first train thing, for example, alcohol. In this case, since it is required in one molecule of that resultant to contain at least one amide group and a carboxy group, It is required to make at least one-molecule dicarboxylic anhydride react to one NH group which exists in one molecule of amino alkoxysilane or its partial hydrolysis condensate. (D) loadings of an ingredient — (A) ingredient As opposed to 100 weight sections it is 0.1 to 20 weight section — in less than 0.1 weight section, there is no effect of making an adhesive property with a substrate improving, and if 20 weight sections are exceeded, pliability will fall. it is desirable — it is 0.5 to 10 weight section.

[0017]Next, an epoxy group which is the (E) ingredient or amino group content alkoxysilane, and/or its partial hydrolysis condensate are the ingredients for raising pliability and an adhesive property, and the following are illustrated. Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-cyclohexyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-morpholino propylmethyl dimethoxysilane. (E) loadings of an ingredient — (A) ingredient As opposed to 100 weight sections it is 0.1 to 20 weight section — if there is no effect in pliability and adhesive improvement and less than 0.1 weight section is exceeded [20 weight sections], in order to cover conversely the expenses of a degree of cross linking too much, a silicone rubber coat becomes hard and pliability falls. it is desirable — it is 0.5 to 10 weight section.

[0018]Next, since a catalyst for hardening of the (F) ingredient carries out bridge construction hardening of the ingredient of a constituent of this invention, blend it, and specifically, For example, dibutyltin dilaurate, dibutyl tin JIOKUTETO, a dioctyl tin JIRAU rate, Amine compounds, such as organic acid metal salt, such as dioctyl tin diacetate, tin octylate, zinc stearate, octylic acid zinc, zinc acetate, and octylic acid iron, n-hexylamine, and guanidine, etc. can be mentioned. As for these catalysts for hardening, it is desirable to use a gestalt of an emulsion which carried out emulsification dispersion underwater using a surface-active agent beforehand except for a case where it is water solubility. Loadings of this (F) ingredient are the (A) ingredient. It is 0.01 to 10 weight section to 100 weight sections, In less than 0.01 weight sections, if a constituent of

this invention cannot fully be stiffened, intensity of a silicone rubber coat falls and ten weight sections are exceeded, a catalyst component which remains in a coat as a nonvolatile matter will check the coat characteristic. it is desirable -- it is 0.1 to 5 weight section.

[0019]As a surface-active agent used in order to make each above-mentioned ingredient into a gestalt of an emulsion, Although there is no restriction in particular, for example Alkyl sulfate, alkylbenzene sulfonates, Anionic system surface-active agents, such as alkyl phosphate, polyoxyethylene alkyl ether, Polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, Ampholytic surface active agents, such as cation system surface-active agents, such as the Nonion system surface-active agents, such as a sorbitan fatty acid ester, quarternary ammonium salt, and alkylamine acetate, an alkyl betaine, and alkyl imidazoline, etc. can be mentioned.

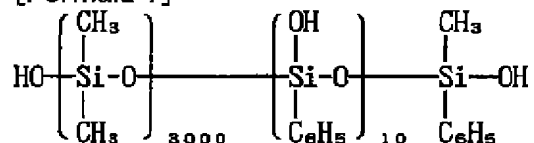
[0020]Other ingredients in which addition combination is usually carried out by necessity at distemper or a textiles processing agent, for example, a thickener, a defoaming agent, paints, inorganic powder, a penetrating agent, a spray for preventing static electricity, an antiseptic, etc. can also be suitably blended with a constituent of this invention. About a method of processing a constituent of this invention, there is no restriction in particular and it can carry out by publicly known methods, such as brush coating, a roll coat, spray coating, a knife coat, and dip coating. Then, although it hardens by making it dry at ordinary temperature and a rubber coat is formed, it is effective in shortening of processing time by heating if needed to promote hardening. A constituent of this invention is widely [as a binder of a paint, a textiles processing agent, a release agent, a backing agent of a pressure sensitive adhesive sheet, inorganic matter, or an organic substance, etc.] applicable.

[0021]

[Example]

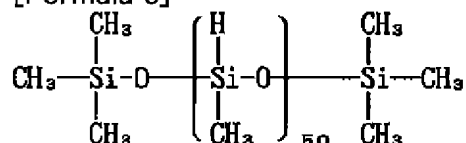
500 g of <(A) Preparation of ingredient> octamethylcyclotetrasiloxane, 5.4g of phenyltriethoxysilane and the 10% dodecylbenzenesulfonic acid solution 100g are taught to the beaker made from 2-l. polyethylene, After mixing uniformly by a homomixer, the water 394.6g was added gradually, emulsification dispersion was carried out underwater, it ranked second, and the 2 time through and stable emulsion was obtained to the high voltage homogenizer by pressure 300 kg/cm². After moving this emulsion to the 2-l. glass flask to which agitating equipment, the thermometer, and the reflux condenser were attached, performing a polymerization reaction at 50 ** for 24 hours, and riping at 25 ** for 24 hours, sodium carbonate solution neutralized 10% and "the emulsion A" was obtained. The nonvolatile matter after 3-hour desiccation is 45.5% at this emulsion and 105 **, and when organopolysiloxane in an emulsion conducts instrumental analysis, such as GPC, IR, and NMR, it is expressed with the following average type.

[Formula 7]



[0022]In the 1-l. glass flask to which <(B) Preparation of ingredient> agitating equipment, the thermometer, and the reflux condenser were attached, 600 g of tetramethyl cyclotetrasiloxane, After preparing 32.4g of hexamethyl disiloxane, and the sulfuric acid 12.6g and performing a equilibration reaction at a room temperature for 12 hours, the sodium bicarbonate 21.6g neutralized. When the obtained organopolysiloxane conducts instrumental analysis, such as GPC, IR, and NMR, it is expressed with the following average type.

[Formula 8]



[0023]300 g of organopolysiloxane and 50 g of polyoxyethylene nonylphenyl ether (10 mol of EO

(s) addition) which were obtained are taught to the beaker made from 2-l. polyethylene, After mixing uniformly by a homomixer, the water 650g was added gradually, emulsification dispersion was carried out underwater, it ranked second, and the 2 time through and stable "emulsion B" was obtained to the high voltage homogenizer by pressure 300 kg/cm².

[0024]221 g of gamma-aminopropyl triethoxysilane was dropped under the room temperature in 1 hour after teaching the maleic acid anhydride 98g and 319 g of ethanol to the 1-l. glass flask to which <(D) Preparation of ingredient> agitating equipment, the thermometer, the reflux condenser, and the dropping funnel were attached and dissolving in it uniformly. reacting by continuing stirring after the end of dropping for 1 hour — light yellow — the transparent "solution D" was obtained. The nonvolatile matter after 3-hour desiccation is 48.5% at this solution and 105 **, and when the resultant in a solution conducts instrumental analysis, such as GPC, IR, and NMR, it is expressed with a following formula.

$\text{HOOCCH=CHCONHC}_3\text{H}_6\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ [0025]<(F) Preparation of ingredient> dioctyl tin JIRAU rate of 300 g and 50 g of polyoxyethylene nonylphenyl ether (10 mol of EO(s) addition) are taught to the beaker made from 2-l. polyethylene, After mixing uniformly by a homomixer, the water 650g was added gradually, emulsification dispersion was carried out underwater, it ranked second, and the 2 time through and stable "emulsion F" was obtained to the high voltage homogenizer by pressure 300 kg/cm².

[0026]the loadings shown in the <preparation of constituent> table 1 — first — as the (C) ingredient — colloidal silica (the snow textile C by the Nissan chemicals company.) After adding the "solution D" which is the (D) ingredient under stirring to 20% of the active principle, next adding gamma-glycidioxypropyltrimetoxysilane as a (E) ingredient to it, stirring was continued for 30 minutes and uniform dispersion liquid were obtained. Subsequently, after adding the obtained dispersion liquid gradually in the "emulsion A" which is the (A) ingredient under stirring, the "emulsion B" which is the "emulsion F" which is the (F) ingredient, and the (B) ingredient was added, and the constituent was prepared.

[0027]The <adhesive evaluation with coat physical-properties and various substrate> above-mentioned constituent was slushed into the casting board made of a fluoro-resin, it was neglected in the atmosphere of the temperature of 25 **, and 60% of relative humidity for 48 hours, and the cured film about 1 mm thick was produced. About this coat, hardness, tensile strength, and a pace of expansion were measured according to JIS K6301. The cured film was similarly produced with the casting board which consists of various substrates as shown in Table 1, the end of that coat was perpendicularly pulled the speed for about 300-mm/to the substrate, the coat at this time and the state of the substrate were observed, and it evaluated as follows.
O : it excelled in the adhesive property extremely, and did not exfoliate in the interface of a coat and a substrate, but the coat broke.

** : Remarkable power was required although it exfoliated in the interface.

x : It exfoliated in the interface and power was almost unnecessary.

An evaluation result is shown in Table 1.

[0028]To the constituent prepared with the <characterization as textiles processing agent> above, further under stirring, Carboxymethyl cellulose (the cello gene F by Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) is added as a thickener, Fineness after preparing the processing composition of 30,000 centipoise viscosity 420-denier 66 yarn of continuous nylon fiber is used, Heat cure was performed for 2 minutes at 150 ** after carrying out a knife coat to the textiles made the plain weave by 46 circumstances thread [/inch] each density so that the above-mentioned processing composition may serve as coverage of about 30 g/m², and the processing cloth for an examination was produced. The following characteristic was evaluated about the processing cloth.

— Pliability ... The bending resistance of the processing cloth (15-cm width) was measured using Uenoyama style aesthetic property meter. (The pliability of the smaller one of a numerical value is good)

— Tear strength of sewing portions ... Sewing of the place of 5 mm was carried out with polyester yarn from the end of the processing cloth (5-cm width) made into a two-sheet pile, each end of

the opposite hand was pulled, and the intensity by which the processing cloth of sewing portions is torn was measured. (Refer to drawing 1)

- Flammability ... The FMVSS 302 method estimated. The following passes by rate-of-combustion/of 101.2 mm.

An evaluation result is shown in Table 2.

[0029]

[Table 1]

成分		実 施 例					比 較 例					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
エマルジョン A		220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)
" B		30 (9)	4 (1.2)	100 (30)	4 (1.2)	100 (30)	— (—)	30 (9)	30 (9)	30 (9)	30 (9)	200 (50)
スノーテックス C		75 (15)	5 (1)	250 (50)	75 (15)	75 (15)	75 (15)	— (—)	75 (15)	75 (15)	75 (15)	75 (15)
溶液 D		10 (4.9)	1.1 (0.5)	20 (9.7)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)	— (—)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)
γ-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン		3 (3)	0.5 (0.5)	10 (10)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	— (—)	3 (3)	3 (3)
エマルジョン F		4 (1.2)	0.4 (0.1)	16 (4.8)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	— (—)	4 (1.2)
皮 膜 物 性	硬度 (JIS)	23	14	34	20	27	18	12	21	16	(*)	39
	引張り強度 (kgf/cm ²)	27	22	43	24	35	12	5	11	15	(*)	18
	伸び (%)	360	530	340	420	360	310	560	260	330	(*)	170
接 着 性	コンクリート	○	○	○	○	○	△	△	×	△	(*)	○
	モルタル	○	○	○	○	○	△	△	×	△	(*)	○
	ガラス	○	○	○	○	○	△	△	×	△	(*)	○
	鋼板	○	○	○	○	○	×	×	×	×	(*)	○
	木材	○	○	○	○	○	△	△	△	△	(*)	○

(注) 1. 成分欄の数字は配合量 (重量部) を、() 内はそのうちの固形分量 (不揮発分の重量部)、または有効成分量を示す。

2. 皮膜物性、接着性欄の (*) 表示は、硬化性不良のため測定出来なかったことを示す。

[0030]

[Table 2]

成分	実 施 例					比 較 例						未処理
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	
エマルジョンA	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	— (—)
〃 B	30 (9)	4 (1.2)	100 (30)	4 (1.2)	100 (30)	— (—)	30 (9)	30 (9)	30 (9)	30 (9)	200 (50)	— (—)
スノーテックスC	75 (15)	5 (1)	250 (50)	75 (15)	75 (15)	75 (15)	— (—)	75 (15)	75 (15)	75 (15)	75 (15)	— (—)
溶液D	10 (4.9)	1.1 (0.5)	20 (9.7)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)	— (—)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)	— (—)
γ-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	3 (3)	0.5 (0.5)	10 (10)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	— (—)	3 (3)	3 (3)	— (—)
エマルジョンF	4 (1.2)	0.4 (0.1)	16 (4.8)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	— (—)	4 (1.2)	— (—)
塗布量 (g/m ²)	32	33	29	31	30	30	32	32	30	33	29	—
柔軟性 (g)	22	18	27	21	24	21	18	24	35	14	38	16
燃焼部分の引裂き強度 (kgf)	75	63	94	71	82	32	26	25	29	15	40	21
燃焼性 (mm/min.)	52	71	31	66	45	120	183	85	92	187	54	(**)

(注) 1. 成分欄の数字は配合量 (重量部) を、() 内はそのうちの固形分量 (不揮発分の重量部)、または有効成分量を示す。塗布量は処理布と未処理布の重量差から求めた。

2. 燃焼性欄の (**) 表示は、垂れ落ちが激しく試験を中断したことを示す。

[0031]

[Effect of the Invention] The constituent of this invention is easily hardened at a room temperature by removal of water, and forms a rubber coat, and the coat is excellent in intensity and pliability, and an adhesive property is good to a various substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an explanatory view showing the specimen and its direction of tension of [for measuring the tear strength of sewing portions].

(a) The explanatory view showing the outline of a specimen, the explanatory view showing the direction of tension of the (b) specimen.

[Translation done.]

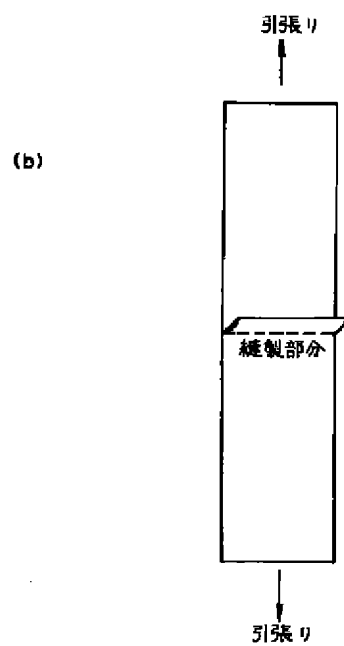
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-85760

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R U			
C 0 8 K 3/36	L R Z			
5/54				
C 0 8 L 83/05	L R X			
83/06				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-221662	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月16日	(72) 発明者	大橋 博司 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	高橋 吉信 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 シリコン水性エマルジョン組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 強度、柔軟性、難燃性に優れ、且つ各種基材に対して接着性が良好なゴム皮膜を与えるシリコン水性エマルジョン組成物を提供する。

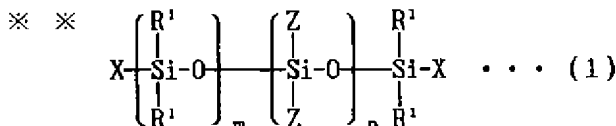
【構成】 (A) けい素原子に結合したアルコキシ基、水酸基を1分子中に2個以上有する鎖状オルガノポリシロキサン、(B) 1分子中に2個以上のSi-H結合を有するオルガノポリシロキサン、(C) シリカ及び/又はポリシルセスキオキサン、(D) アミド基及びカルボキシル基含有オルガノアルコキシシラン及び/又はその部分加水分解縮合物、(E) エポキシ基又はアミノ基含有オルガノアルコキシシラン及び/又はその部分加水分解縮合物及び(F) 硬化用触媒を主成分としてなるシリコン水性エマルジョン組成物。

【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】

(A) 一般式

【化1】



〔式中、 R^1 は同一又は異種の炭素数1～20の非置換又は置換1価炭化水素基、 Z は R^1 、 OR^1 又は $(\text{OSiR}^1\text{R}^1)_k\text{OR}^1$ で示される同一又は異種の基、 R^2 は水素原子又は炭素数1～20の非置換又は置換1価炭化水素基、 k は0～1,000の整数、 X は R^1 又は OR^1 で示される同一又は異種の基を表し、 m は100～10,000の整数、 n は0～1,000の整数〕で示され、1分子中に少なくとも2個の OR^1 基を含むオルガノポリシロキサン

・・・100重量部

(B) 1分子中に少なくとも2個の Si-H 結合を含有するが、(A)成分であるオルガノポリシロキサン中のヒドロキシ基及び／又はアルコキシ基が1分子中に2個の場合は、1分子中に少なくとも3個の Si-H 結合を含有するオルガノポリシロキサン

・・・0.5～50重量部

(C) シリカ及び／又はポリシルセスキオキサン

・・・0.5～100重量部

(D) アミド基及びカルボキシル基含有オルガノアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解縮合物

・・・0.1～20重量部

(E) エポキシ基又はアミノ基含有オルガノアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解縮合物

・・・0.1～20重量部

(F) 硬化用触媒

・・・0.01～10重量部

を主成分としてなるシリコーン水性エマルジョン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシリコーン系の水性エマルジョン組成物に関するものである。本発明の組成物は

コーティング剤等として有用である。

【0002】

【従来の技術】従来より、硬化してゴム皮膜を形成するシリコーン水性エマルジョン組成物は、種々の組成からなるものが公知である。例えば、アニオンの安定化されたヒドロキシル化ジオルガノポリシロキサン、コロイドシリカ及び有機すず化合物もしくは有機アミン化合物からなり、 pH が9～11.5の範囲にあるシリコーンエマルジョン組成物（特開昭56-16553号公報参照）が提案されているが、この組成物は各種基材に対する接着性が悪く、また、強アルカリ性のため使用に際して種々の制約を受けるという問題を有している。

【0003】この種の組成物において接着性を改良するために、例えば、環状オルガノシロキサンとアミノアルキルトリアルコキシシラン等の官能基含有オルガノトリアルコキシシランとをスルホン酸系或は第4級アンモニウム塩系界面活性剤の存在下で乳化重合してなるオルガノポリシロキサンラテックス組成物（特開昭54-131661号公報参照）、ジメチルシロキサン単位とモノフェニルシロキサン単位とからなるシロキサンプロックコポリマ

一、水、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、充填剤及びアミノファンクショナルシランからなるシリコーンラテックス組成物（米国特許第3817894号公報参照）、ヒドロキシル基含有オルガノポリシロキサンエマルジョン、アミノファンクショナルシランと酸無水物との反応生成物、コロイダルシリカ及び硬化用触媒からなるシリコーン水性エマルジョン組成物（特開昭58-01153号公報参照）等が提案されている。しかしながら、いずれの場合も、ある程度の接着性改良の効果は認められるものの、まだ不十分であり、且つ皮膜強度が弱いことも含め、部分的に大きな力の掛かる様な、例えば、コンクリートの繋ぎ目の目止め、或は繊維の縫製部分の強度アップ等過酷な条件において使用するには必ずしも十分であるとは言えないのが現状である。

【0004】

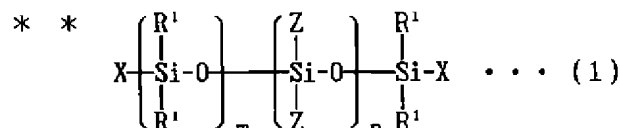
【発明が解決しようとする課題】前記のような状況から、本発明は、シリコーン系の水性エマルジョン組成物であって、水の除去により室温で容易に硬化し、強度、柔軟性に優れ、且つ、各種基材に対して接着性が良好なゴム皮膜を形成するものを提供しようとしてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のシリコーン水性エマルジョン組成物は前記の課題を解決したものであり、

(A) 一般式

【化2】



〔式中、 R^1 は同一又は異種の炭素数1～20の非置換又は置換1価炭化水素基、 Z は R^1 、 OR^2 又は $(OSiR^3R^4)_kOR^2$ で示される同一又は異種の基、 R^2 は水素原子又は炭素数1～20の非置換又は置換1価炭化水素基、 k は0～1,000の整数、 X は R^1 又は OR^2 で示される同一又は異種の基を表し、 m は100～10,000の整数、 n は0～1,000の整数〕で示され、1分子中に少なくとも2個の OR^2 基を含むオルガノポリシロキサン

・・・100重量部

(B) 1分子中に少なくとも2個のSi-H結合を含有するが、(A)成分であるオルガノポリシロキサン中のヒドロキシ基及び／又はアルコキシ基が1分子中に2個の場合は、1分子中に少なくとも3個のSi-H結合を含有するオルガノポリシロキサン

・・・0.5～50重量部

(C) シリカ及び／又はポリシルセスキオキサン ・・・0.5～100重量部

(D) アミド基及びカルボキシル基含有オルガノアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解縮合物 ・・・0.1～20重量部

(E) エポキシ基又はアミノ基含有オルガノアルコキシシラン及び／又はその部分加水分解縮合物 ・・・0.1～20重量部

(F) 硬化用触媒 ・・・0.01～10重量部

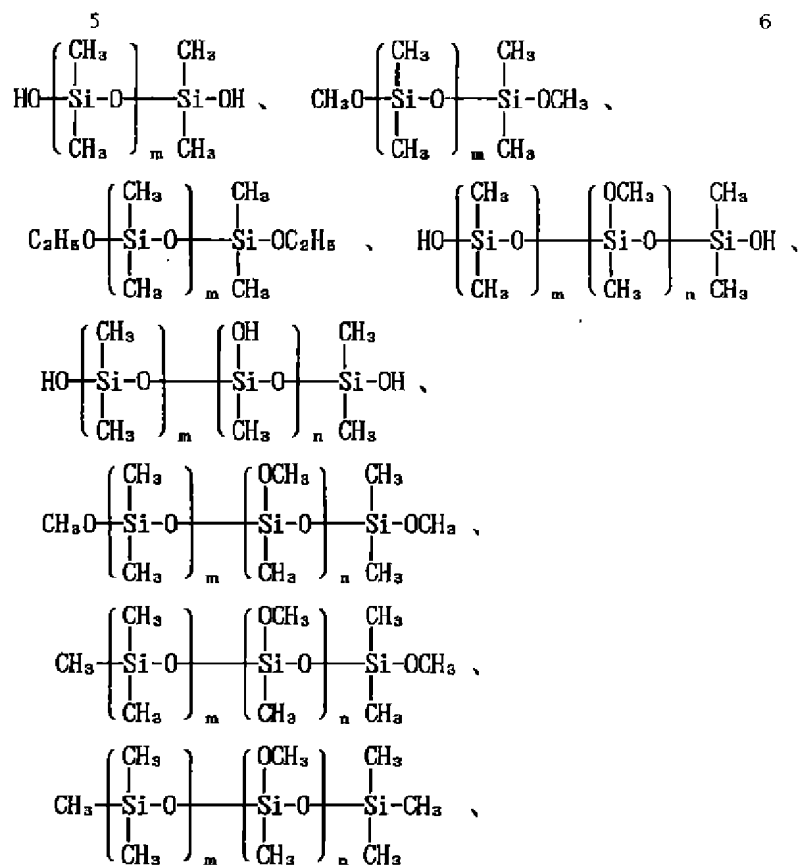
を主成分としてなるものである。

【0006】以下に本発明についてさらに詳しく説明する。まず、(A)成分である一般式(1)で表わされるオルガノポリシロキサンの R^1 は、同一又は異種の炭素数1～20の非置換又は置換1価炭化水素基であり、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、オクタデシル等の飽和脂肪族炭化水素基、ビニル、アリル等の不飽和脂肪族炭化水素基、シクロペンチル、シクロヘキシル等の飽和脂環式炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル等の芳香族炭化水素基、及び／又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子が部分的にハロゲン原子又はエポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基等を含有する有機基で置換された基を挙げることができる。 R^2 は水素原子及び／又は炭素数1～20の非置換又は置換1価炭化水素基であり、水素原

子以外の基としては R^1 と同様の基を挙げることができる。 X は、 R^1 或いは OR^2 で表わされる同一又は異種の基である。 Z は、 R^1 、 OR^2 又は $(OSiR^3R^4)_kOR^2$ で示される同一又は異種の基である。 k は0～1,000の整数である。 m は100～10,000の整数であり、100未満では柔軟性が乏しいものとなり、10,000より大きいと引裂き強度が低下する。好ましくは1,000～5,000の整数である。 n は0～1,000の整数であり、1,000より大では柔軟性が不十分となる。好ましくは0～100の整数である。但し、後述するSi-H結合を含有するオルガノポリシロキサンとの架橋反応の面から、1分子中に少なくとも2個の OR^2 基を含む必要がある。シロキサン骨格中に分岐単位を含むことは差支えない。

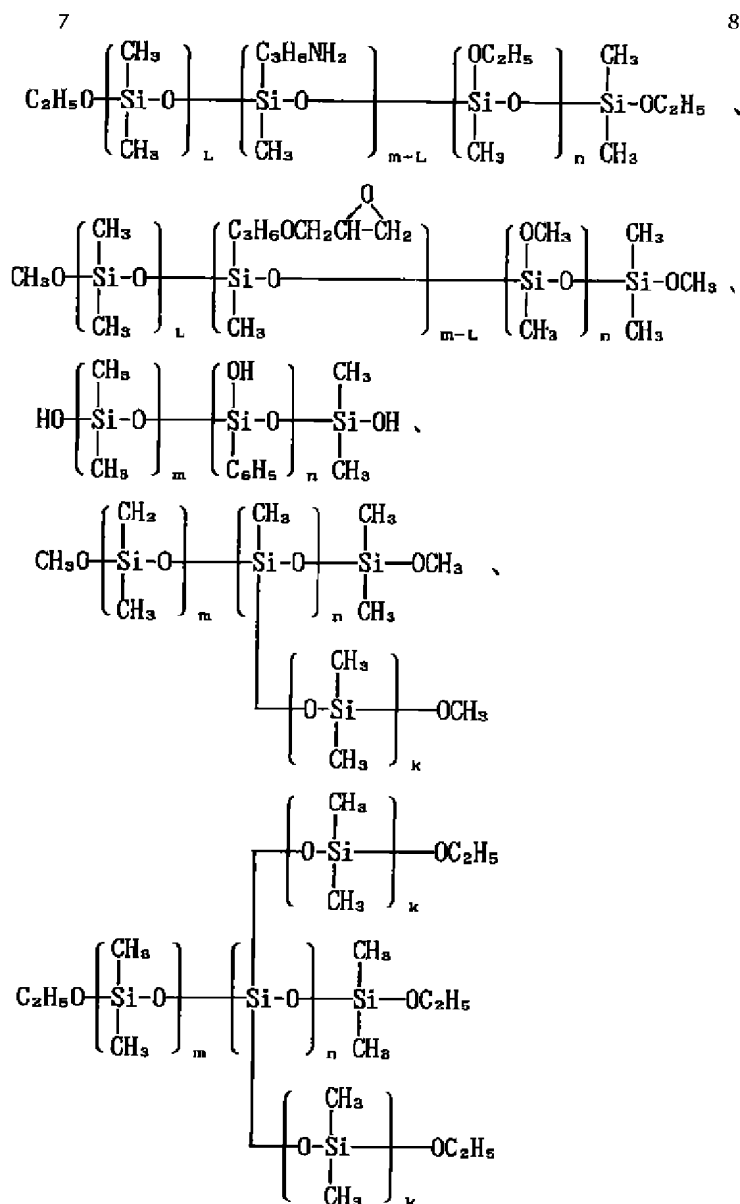
【0007】このようなオルガノポリシロキサンの具体例としては、下記のを挙げることができる。

【化3】



【0008】

【化4】



【0009】この様なオルガノポリシロキサンは、公知の方法によって合成することが出来、例えば、アルカリ金属水酸化物の様な触媒の存在下に、オクタメチルテトラシロキサン等の環状シロキサンと α 、 ω -ヒドロキシポリシロキサンオリゴマー或いはオルガノアルコキシシランとを平衡化反応させることにより、各々ヒドロキシ基或いはアルコキシ基を有するオルガノポリシロキサンが得られる。また、上記オルガノポリシロキサンはエマルジョンとして、公知の乳化重合法、即ち、予め環状シロキサン、オルガノアルコキシシラン等をアニオン系界面活性剤或いはカチオン系界面活性剤を用いて水中に乳化分散した後、必要に応じて酸、アルカリ性物質等の触媒を添加して重合反応を行うことにより容易に合成することが出来る。

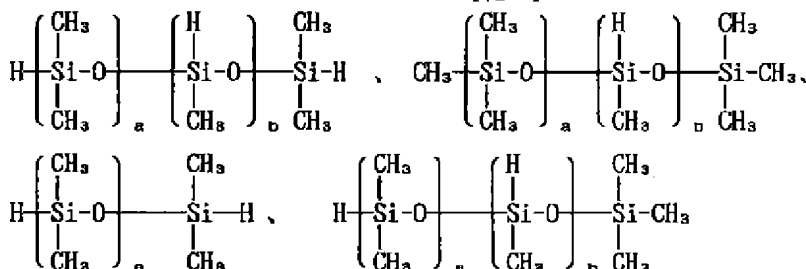
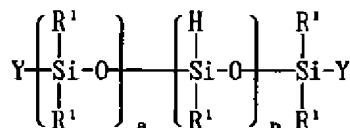
【0010】前記の乳化重合の場合におけるオルガノアルコキシシランとは、一般式

$\text{R}^1_p\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-p}$ [式中、 R^1 、 R^2 は前記と同じ、 p は0、1又は2]で表わされ、具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン等を挙げることが出来る。これら(A)成分のオルガノポリシロキサンは、本発明においてはエマルジョンの

形態で使用することが好ましい。

【0011】次に、(B)成分の1分子中に少なくとも2個のSi-H結合を含有するオルガノポリシロキサンは、(A)成分であるオルガノポリシロキサンの架橋剤として皮膜強度を向上させると共に、基材との接着性を向上させ、さらには繊維に処理した場合、難燃性を向上させるために働く成分であり、一般式

【化5】



【0013】このオルガノポリシロキサンも前述の

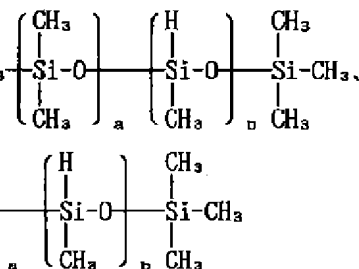
(A)成分のオルガノポリシロキサンと同様、Si-H含有環状シロキサンとヘキサメチルジシロキサン或いはテトラメチルジヒドロジェンジシロキサンとを平衡化反応或いは乳化重合することにより、或いはまた、メチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン等の共加水分解縮合反応による従来公知の方法により合成することが出来る。これら(B)成分のオルガノポリシロキサンは、本発明においては、エマルジョンの形態で使用する事が好ましい。(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.5~50重量部であり、0.5重量部未満では架橋性が不十分で、シリコーンゴム皮膜の強度が低下すると共に、接着性、難燃性の向上効果がなく、50重量部を超えると皮膜が硬くなり過ぎ、柔軟性が低下する、好ましくは1~30重量部である。

【0014】次に、(C)成分のシリカ及び/又はポリシルセスキオキサンは、補強成分としてシリコーンゴム皮膜の強度を向上させ、且つ難燃性を向上させるための成分であり、コロイダルシリカを用いるか、或いは界面活性剤を用いて水中に乳化分散したエマルジョンの形態が好ましい。予め(A)成分或いは(B)成分のオルガノポリシロキサンに混合した後、界面活性剤を用いて水中に乳化分散しても差し支えない。或いは、一般式 $R^1_q Si(OR^2)_{4-q}$ 〔式中、 R^1 、 R^2 は前記と同じ、 q は0又は1〕で表されるオルガノアルコキシシランを界面活性剤を用いて水中に乳化分散した後、アルカリ金属水酸化物等の触媒を添加して加水分解縮合反応を行なわせることによっても合成できる。(C)成分の配合量は、(A)

* (式中、 R^1 は前記と同じ、 Y は水素原子或いは R^1 、 a は1~1,000の正数、 b は0~1,000の正数、但し $b=0$ の場合、 Y は水素原子であり、 $b=1$ の場合、 Y の少なくとも1個は水素原子である)で表わされるものが通常用いられる。但し、(A)成分であるオルガノポリシロキサン中のヒドロキシ基及び/又はアルコキシ基が1分子中に2個の場合は、架橋性の面から、1分子中に少なくとも3個のSi-H結合を含有することが必要である。シロキサン骨格中に分岐単位を含むことは差し支えない。

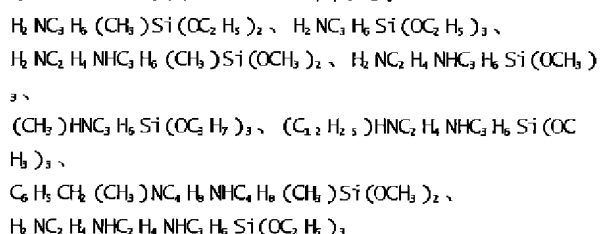
10 【0012】この様なオルガノポリシロキサンの具体例としては、下記のを挙げる事が出来る。

* 【化6】



成分100重量部に対して0.5~100重量部であり、0.5重量部未満ではシリコーンゴム皮膜の強度及び難燃性を向上させる効果が無く、100重量部を超えると皮膜が硬くもろいものとなり、伸び、柔軟性が低下する。好ましくは1~50重量部である。

【0015】次に、(D)成分としてのアミド基及びカルボキシ基含有オルガノアルコキシシラン及び/又はその部分加水分解縮合物は、シリコーンゴム皮膜と基材との接着性を向上させるための成分であり、アミノアルコキシシラン及び/又はその部分加水分解縮合物とジカルボン酸無水物とを反応させることにより得られるものである。(D)成分を得るための出発物質としてのアミノアルコキシシランは、一般式 $R^1_r Si(OR^2)_{3-r}$ 〔式中、 R^1 、 R^2 は前記と同じ、 A は式 $-R^3(NR^4R^5)_2NR^6$ 〔式中、 R^3 は同一又は異種の炭素数1~6の非置換又は置換2価炭化水素基、 R^4 は前記と同じであるが、少なくとも1個は水素原子であること〕で表されるアミノアルキル基、 r は0、1又は2〕で表されるものであり、具体的には下記のを例示することが出来る。



上記アミノアルコキシシランと反応させるためのジカルボン酸無水物としては、例えばフタル酸無水物、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、マレイン酸無水物、

11

グルタル酸無水物、イタコン酸無水物等を挙げることが出来る。

【0016】(D)成分は、上記始発物双方に対する親溶媒、例えばアルコール中において、室温で1~5時間混合することにより容易に得ることが出来る。この場合、その反応生成物1分子中には少なくとも1個のアミド基及びカルボキシ基を含有することが必要であるため、アミノアルコキシシラン又はその部分加水分解縮合物の1分子中に存在するNH基1個に対して少なくとも1分子のジカルボン酸無水物を反応させることが必要である。(D)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.1~20重量部であり、0.1重量部未満では基材との接着性を向上せしめる効果が無く、20重量部を超えると柔軟性が低下する。好ましくは、0.5~10重量部である。

【0017】次に、(E)成分であるエポキシ基又はアミノ基含有アルコキシシラン及び/又はその部分加水分解縮合物は、柔軟性及び接着性を向上させるための成分であり、以下のものが例示される。 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-シクロヘキシル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -モルホリノプロピルメチルジメトキシシラン。(E)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.1~20重量部であり、0.1重量部未満では柔軟性及び接着性の向上に効果が無く、20重量部を超えると、逆に架橋度が上がり過ぎるため、シリコーンゴム皮膜が硬くなり柔軟性が低下する。好ましくは、0.5~10重量部である。

【0018】次に、(F)成分の硬化用触媒は、本発明の組成物の成分を架橋硬化させるために配合するものであり、具体的には、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、酢酸亜鉛、オクチル酸鉄等の有機酸金属塩、n-ヘキシルアミン、グアニジン等のアミン化合物などを挙げることが出来る。尚、これらの硬化用触媒は水溶性である場合を除き、予め界面活性剤を用いて水中に乳化分散したエマルジョンの形態にしておくことが望ましい。この(F)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.01~10重量部であり、0.01重量部未満では本発明の組成物を十分に硬化させることが出来ず、シリコーンゴム皮膜の強度が低下し、10重量部を超えると、不揮発分として皮膜中に残存する触媒成分が皮膜特性を阻害する。好ましくは、0.1~5重量部である。

【0019】上記各成分をエマルジョンの形態にするために用いる界面活性剤としては、特に制限は無いが、例

12

えばアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル燐酸塩等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩、アルキルアミン酢酸塩等のカチオン系界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤などを挙げることが出来る。

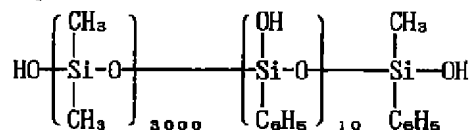
【0020】本発明の組成物には、必要により通常水性塗料、或いは繊維処理剤に添加配合される他の成分、例えば増粘剤、消泡剤、顔料、無機粉体、浸透剤、帯電防止剤、防腐剤等を適宜配合することも出来る。本発明の組成物を処理する方法については、特に制限は無く、刷毛塗り、ロールコート、スプレー塗布、ナイフコート、浸漬塗布等の公知の方法により行うことが出来る。その後、常温で乾燥させることにより硬化し、ゴム皮膜が形成されるが、必要に応じて加熱することにより、硬化を促進させることは処理時間の短縮に有効である。本発明の組成物は、塗料、繊維処理剤、離型剤、粘着シートの背面処理剤、無機或いは有機物質のバインダー等として広く応用可能である。

【0021】

【実施例】

<(A)成分の調製>オクタメチルシクロテトラシロキサン500g、フェニルトリエトキシシラン5.4g及び10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液100gを2リットルポリエチレン製ビーカーに仕込み、ホモミキサーで均一に混合した後、水394.6gを徐々に加えて水中に乳化分散させ、次いで、圧力300kg/cm²で高圧ホモジナイザーに2回通し、安定なエマルジョンを得た。このエマルジョンを攪拌装置、温度計、還流冷却器の付いた2リットルガラスフラスコに移し、50℃で24時間重合反応を行った後、25℃で24時間熟成してから10%炭酸ナトリウム水溶液で中和して「エマルジョンA」を得た。このエマルジョンは、105℃で3時間乾燥後の不揮発分が45.5%で、エマルジョン中のオルガノポリシロキサンは、GPC、IR、NMR等の機器分析を行ったところ、下記平均式で表されるものであった。

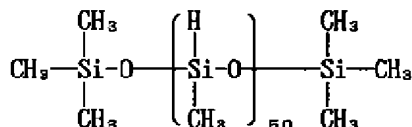
【化7】



【0022】<(B)成分の調製>攪拌装置、温度計、還流冷却器の付いた1リットルガラスフラスコにテトラメチルシクロテトラシロキサン600g、ヘキサメチルジシロキサン32.4g及び硫酸12.6gを仕込み、室温で12時間平衡化反応を行った後、炭酸水素ナトリウム21.6gで中

和した。得られたオルガノポリシロキサンは、GPC、IR、NMR等の機器分析を行ったところ、下記平均式で表されるものであった。

【化8】



【0023】得られたオルガノポリシロキサン300gとポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（EO10モル付加物）50gを2リットルポリエチレン製ビーカーに仕込み、ホモミキサーで均一に混合した後、水650gを徐々に加えて水中に乳化分散させ、次いで、圧力300kg/cm²で高圧ホモジナイザーに2回通し、安定な「エマルジョンB」を得た。

【0024】＜（D）成分の調製＞攪拌装置、温度計、還流冷却器及び滴下ロートの付いた1リットルガラスフラスコにマレイン酸無水物98g及びエタノール319gを仕込み、均一に溶解した後、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン221gを室温下、1時間で滴下した。滴下終了後、更に1時間攪拌を継続し反応を行ない、淡黄色透明な「溶液D」を得た。この溶液は、105℃で3時間乾燥後の不揮発分が48.5%で、溶液中の反応生成物は、GPC、IR、NMR等の機器分析を行ったところ、下記式で表されるものであった。



【0025】＜（F）成分の調製＞ジオクチル錫ジラウレート300gとポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（EO10モル付加物）50gを2リットルポリエチレン製ビーカーに仕込み、ホモミキサーで均一に混合した後、水650gを徐々に加えて水中に乳化分散させ、次いで、圧力300kg/cm²で高圧ホモジナイザーに2回通し、安定な「エマルジョンF」を得た。

【0026】＜組成物の調製＞表1に示す配合量で、まず（C）成分としてコロイダルシリカ（日産化学社製スノーテックスC、有効成分20%）に、攪拌下で（D）成分である「溶液D」を添加し、次に、（E）成分としてγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを添加した後、更に30分間攪拌を続け均一な分散液を得た。次いで得られた分散液を、攪拌下で（A）成分である「エマ

ルジョンA」中に徐々に添加した後、更に（F）成分である「エマルジョンF」及び（B）成分である「エマルジョンB」を添加して組成物を調製した。

【0027】＜皮膜物性及び各種基材との接着性の評価＞上記組成物をフッ素樹脂製キャスト板に流し込み、温度25℃、相対湿度60%の雰囲気中で48時間放置し、厚さ約1mmの硬化皮膜を作製した。この皮膜について、硬度、引張り強度及び伸び率をJIS K 6301に準じて測定した。また、表1に示すような種々の基材からなるキャスト板で同様に硬化皮膜を作製し、その皮膜の一端を基材に対して垂直方向に約300mm/分の速度で引張り、この時の皮膜と基材の状態を観察して下記のように評価した。

○：接着性に極めて優れ、皮膜と基材との界面で剥離せず皮膜が破壊した。

△：界面で剥離するが、かなりの力が必要であった。

×：界面で剥離し、ほとんど力は不要であった。

評価結果を表1に示す。

【0028】＜繊維処理剤としての特性評価＞前記で調製した組成物に、更に、攪拌下で、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（第一工業製薬社製セロゲンF）を添加し、粘度30,000センチポイズの処理組成物を調製した後、繊度420デニールの66ナイロン長繊維糸を用い、経緯糸各46本/インチ密度で平織にした織物に、上記処理組成物が約30g/m²の塗布量となる様にナイフコートした後、150℃で2分間加熱硬化を行ない、試験用の処理布を作製した。その処理布について下記の特性を評価した。

・柔軟性・・・上野山式風合いメーターを用い、処理布（15cm幅）の折曲げ抵抗値を測定した。（数値の小さい方が柔軟性良好）

・縫製部分の引裂き強度・・・2枚重ねにした処理布（5cm幅）の端部から5mmのところをポリエステル糸で縫製し、反対側の各々の端部を引張り、縫製部分の処理布が引裂かれる強度を測定した。（図1参照）

・燃焼性・・・FMVSS 302法にて評価した。燃焼速度101.2mm/分以下が合格。

評価結果を表2に示す。

【0029】

【表1】

成分	実 施 例					比 較 例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
エマルジョンA	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)
" B	30 (9)	4 (1.2)	100 (30)	4 (1.2)	100 (30)	(—)	30 (9)	30 (9)	30 (9)	30 (9)	200 (60)
スノーテックスC	75 (15)	5 (1)	250 (50)	75 (15)	75 (15)	75 (15)	(—)	75 (15)	75 (15)	75 (15)	75 (15)
溶液D	10 (4.9)	1.1 (0.5)	20 (9.7)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)	(—)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)
γ-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	3 (3)	0.5 (0.5)	10 (10)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	(—)	3 (3)	3 (3)
エマルジョンF	4 (1.2)	0.4 (0.1)	16 (4.8)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	(—)	4 (1.2)
皮膜物 性	28 27 360	14 22 530	34 43 340	20 24 420	27 35 360	18 12 310	12 5 560	21 11 260	16 15 330	{*} {*} {*}	39 18 170
接 着 性	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	△ △ △ △ △	△ △ △ △ △	× × × × △	△ △ △ × △	{*} {*} {*} {*} {*}	○ ○ ○ ○ ○

- (注) 1. 成分欄の数字は配合量(重量部)を、()内はそのうちの固形分量(不揮発分の重量部)、または有効成分量を示す。
2. 皮膜物性、接着性欄の(*)表示は、硬化性不良のため測定出来なかったことを示す。

【0030】

* * 【表2】

成分	実 施 例					比 較 例						未処理
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	
エマルジョンA	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	220 (100)	(—)
" B	30 (9)	4 (1.2)	100 (30)	4 (1.2)	100 (30)	(—)	30 (9)	30 (9)	30 (9)	30 (9)	200 (60)	(—)
スノーテックスC	75 (15)	5 (1)	250 (50)	75 (15)	75 (15)	75 (15)	(—)	75 (15)	75 (15)	75 (15)	75 (15)	(—)
溶液D	10 (4.9)	1.1 (0.5)	20 (9.7)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)	(—)	10 (4.9)	10 (4.9)	10 (4.9)	(—)
γ-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	3 (3)	0.5 (0.5)	10 (10)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	3 (3)	(—)	3 (3)	3 (3)	(—)
エマルジョンF	4 (1.2)	0.4 (0.1)	16 (4.8)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	4 (1.2)	(—)	4 (1.2)	(—)
塗布量 (g/m ²)	32	33	29	31	30	30	32	32	30	33	29	—
柔軟性 (g)	22	18	27	21	24	21	18	24	35	14	38	16
縫製部分の引裂き強度 (kgf)	75	63	94	71	82	32	26	25	29	16	40	21
燃焼性 (mm/min.)	52	71	31	66	45	120	183	85	82	187	54	(**)

- (注) 1. 成分欄の数字は配合量(重量部)を、()内はそのうちの固形分量(不揮発分の重量部)、または有効成分量を示す。塗布量は処理布と未処理布の重量差から求めた。
2. 燃焼性欄の(**)表示は、垂れ落ちが激しく試験を中断したことを示す。

【0031】

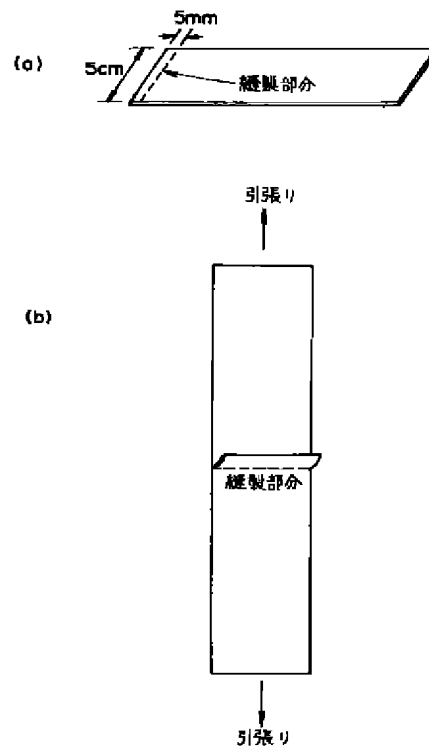
【発明の効果】本発明の組成物は、水の除去によって室温で容易に硬化してゴム皮膜を形成し、その皮膜は、強度、柔軟性に優れ、且つ、各種基材に対して接着性が良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】縫製部分の引裂き強度を測定するための試験片及びその引張り方向を示す説明図である。

(a) 試験片の概要を示す説明図、(b) 試験片の引張り方向を示す説明図。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/08				
// C 0 9 D 183/04	PMS			
(72)発明者 中里 森三 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内			(72)発明者 根津 幸子 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内	
(72)発明者 大沢 芳人 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内			(72)発明者 福田 健 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 信 越化学工業株式会社本社内	